

M.H

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 G02F 1/35	A1	(11) 国際公開番号 WO00/08524  (43) 国際公開日 2000年2月17日(17.02.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04199 (22) 国際出願日 1999年8月4日(04.08.99) (30) 優先権データ 特願平10/220914 ✓ 1998年8月4日(04.08.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 科学技術振興事業団(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION)[JP/JP] 〒332-0012 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 Saitama, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 佐々木孝友(SASAKI, Takatomo)[JP/JP] 〒565-0824 大阪府吹田市山田西2-8 A-9-310 Osaka, (JP) 森 勇介(MORI, Yusuke)[JP/JP] 〒576-0033 大阪府交野市私市8-16-9 Osaka, (JP) 吉村政志(YOSHIMURA, Masashi)[JP/JP] 〒720-0064 広島県福山市延広町2-10 Hiroshima, (JP) (74) 代理人 弁理士 西澤利夫(NISHIZAWA, Toshio) 〒150-0042 東京都渋谷区宇田川町37-10 麻仁ビル6階 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: NONLINEAR OPTICAL CRYSTAL (54)発明の名称 非線形光学結晶 (57) Abstract A nonlinear optical crystal which is represented by the formula: $K_2Al_2B_2O_7$ , a method for wavelength conversion using the optical crystal, and an element and a wavelength conversion apparatus for use in practicing the method. This nonlinear optical crystal is the one for generating vacuum ultraviolet rays which can be grown with ease and is advantageous in practical use.		

(57)要約

式： $K_2 A l_2 B_2 O_7$  で表わされる非線形光学結晶であり、育成が容易な実用性の高い真空紫外光発生用の非線形光学結晶と、これを用いた波長変換方法、そのための素子並びに波長変換装置を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦  
AL アルバニア  
AM アルメニア  
AT オーストリア  
AU オーストラリア  
AZ アゼルバイジャン  
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ  
BB バルバドス  
BF ベルギー  
BG ブルガリア  
BH バハマ  
BR ブラジル  
BY ベラルーシ  
CA カナダ  
CF 中央アフリカ  
CG コンゴ  
CH スイス  
CI コートジボアール  
CM カメルーン  
CN 中国  
CR コスタ・リカ  
CU キューバ  
CY キプロス  
CZ チェコ  
DE ドイツ  
DK デンマーク

DM ドミニカ  
EE エストニア  
ES スペイン  
FI フィンランド  
FR フランス  
GA ガボン  
GB 英国  
GD グレナダ  
GE グルジア  
GH ガーナ  
GM ガンビア  
GN ギニア  
GW ギニア・ビサウ  
GR ギリシャ  
HR クロアチア  
HU ハンガリー  
ID インドネシア  
IE アイルランド  
IL イスラエル  
IN インド  
IS アイスランド  
IT イタリア  
JP 日本  
KE ケニア  
KG キルギスタン  
KP 北朝鮮  
KR 韓国

KZ カザフスタン  
LC セントルシア  
LI リヒテンシュタイン  
LK スリ・ランカ  
LR リベリア  
LS レソト  
LT リトアニア  
LU ルクセンブルグ  
LV ラトヴィア  
MA モロッコ  
MC モナコ  
MD モルドヴァ  
MG マダガスカル  
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国  
ML マリ  
MN モンゴル  
MR モーリタニア  
MW マラウイ  
MX メキシコ  
NE ニジェール  
NL オランダ  
NO ノルウェー  
NZ ニュー・ジーランド  
PL ポーランド  
PT ポルトガル  
RO ルーマニア

RU ロシア  
SD スーダン  
SE スウェーデン  
SG シンガポール  
SI スロヴェニア  
SK スロヴァキア  
SL シエラ・レオネ  
SN セネガル  
SZ スワジランド  
TD チャード  
TG トーゴ  
TZ タンザニア  
TJ タジキスタン  
TM トルクメニスタン  
TR トルコ  
TT トリニダード・トバゴ  
UA ウクライナ  
UG ウガンダ  
US 米国  
UZ ウズベキスタン  
VN ヴィエトナム  
YU ユーゴスラビア  
ZA 南アフリカ共和国  
ZW ジンバブエ

## 明 細 書

## 非線形光学結晶

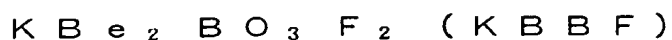
## 技術分野

この出願の発明は、非線形光学結晶に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、真空紫外光発生用波長変換結晶等として有用な、新しい非線形光学結晶と、これを用いた波長変換方法、そのための素子並びに波長変換装置に関するものである。

## 発明の背景

レーザー技術の発展にともなって、その応用面を考慮した性能を有する固体レーザーの実現が重要な課題になっている。このような課題の一つとして、より短波長の全固体真空紫外レーザー光源の実用化がある。

短波長の全固体真空紫外レーザー光源の実現のためには、複屈折率が0.07程度で、吸収端が150～160nmと短波長にある非線形光学結晶が必要とされているが、従来では、この特性を満たすものとして、



が知られている。

しかしながら、この従来公知のSBB OおよびKBBFは、ともに結晶育成が極めて困難であって、入手することが難しいという大きな問題があった。

このため、この出願の発明は、従来のSBBOやKBBFに代わって、結晶育成による入手が容易で、しかも所要の特性を備えてもいる、新しい全固体真空紫外光発生用の非線形光学結晶と、これを用いた波長変換方法、そのための素子並びに波長変換装置を提供することを課題としている。

#### 発明の課題

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、式： $K_2 A l_2 B_2 O_7$ で表わされる非線形光学結晶と、これを用いた波長変換方法、そのための素子並びに波長変換装置を提供する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例において用いた育成炉の断面構成図である。

図2は、この発明のKAB結晶の構造を示したX線回折の結果を示した図である。

図3は、図1と同様のX線回折の結果を示した図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

この出願の発明として提供される $K_2 A l_2 B_2 O_7$ で表わされる非線形光学結晶（KAB結晶と略称することができる）についてその発明の実施の形態について説明すると、まずこのKAB結晶は、電荷が異なるにもかかわら

ず、構造を変えることなしに、前記公知の  $\text{SBB O}$  結晶、つまり、 $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$  の  $\text{Sr}$  サイトに  $\text{K}$  が、 $\text{Be}$  サイトに  $\text{Al}$  が完全置換された構造を有している。

そして、この発明の  $\text{KAB}$  結晶は、複屈折率が 0.07 と、公知の  $\text{SBB O}$  結晶と同程度の性質を有してもいる。このため、真空紫外光の発生が期待できる。 $\text{KAB}$  結晶の育成については、たとえばフラックス法等の方法によって容易に育成することができる。

フラックス（融剤）法は液相成長法的一种であって、 $\text{TSSG}$  (Top Seeded Solution Growth)、つまり、回転軸に取付けた種結晶を溶液表面に浸け、温度降下により過飽和度を大きくし、結晶を成長させることを特徴とし、かつ、フラックス（融剤）と原料を融解することをも特徴としている。

$\text{KAB}$  結晶は融点が高いことから、メルト法（融液成長法）よりもフラックス法（溶液成長法）による育成とすることが好ましい。

このフラックス法においては、酸化鉛や、弗化ナトリウム ( $\text{NaF}$ )、弗化セシウム ( $\text{CsF}$ )、弗化鉛、そして塩化カリウムなどをフラックスとして用いると育成がより容易となる。

このため、この発明の  $\text{KAB}$  結晶は、育成が容易な実用性に優れたものであって、実用的な真空紫外光発生用の非線形光学結晶として極めて有用である。

この結晶は、波長変換のための素子として、またこの素子を構成に組込んだ波長変換装置として实际的に利用され

ることになる。

なお、この発明の前記の結晶の組成中には、育成過程や原料物質等により不可避免的に混入される不可避免的微量元素が許容されることは言うまでもない。

以下に実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。

### 実施例

原料物質として次の組成のもの；

$K_2CO_3$  (34モル%)、

$Al_2O_3$  (19モル%)、

$B_2O_3$  (45モル%)、

$KCl$  (2モル%)

を用い、図1に例示した育成炉において結晶を育成した。図1の育成炉は、円筒型抵抗加熱炉の構成を有し、この炉はヒーターが鉛直方向に5層に分かれており、それぞれ独立な制御が可能である。このヒーターの制御部として、0.1℃単位まで制御可能な温度プログラム設定器を使用し、ヒーターと坩堝の間には石英管を配置し、坩堝付近の急激な温度勾配を抑制している。坩堝は白金製のものを使用し、炉の下部にある昇降装置で坩堝台が上下し、加熱状態での原料充填が行えるようになっている。また溶液表面の温度変化を補正するため、溶液表面加熱ヒーターを設置することで、液面付近の蒸発による温度低下を防止し、育成に最適な温度分布が得られるように工夫されている。約1000℃の温度において、大気の雰囲気下に溶解し、こ

れを冷却して微結晶を育成した。温度降下速度は $0.2 \sim 0.3^{\circ}\text{C}/\text{day}$ とし、回転数は $30\text{rpm}$ （3分毎に反転）とした。

以上の育成によって、約 $3\text{mm}$ の大きさの結晶が得られた。

この結晶は、プラズマ発光分析法（ICP）による分析の結果、 $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ の組成を持ち、その結晶構造は、図2および図3に4軸X線回折法による結果を示したように、SBBO結晶の構造と同じで、SrサイトにKが、BeサイトにAlが100%置換した構造であることが確認された。

結晶について波長変換特性（非線形性）を評価したところ、Nd:YAGレーザーの基本波（波長 $1064\text{nm}$ ）を照射すると、第2高調波（ $532\text{nm}$ ）の光発生が確認された。

また、この結晶について、油浸法により複屈折率を測定したところ、その値は $0.07$ であって、SBBO結晶と同程度であることが確認された。

従来のKBBF結晶の最短SHG波長が $185\text{nm}$ 以下、SBBO結晶が $200\text{nm}$ 以下であることから、この発明のKABも $200\text{nm}$ 程度まで位相整合可能であることが留意される。結晶の吸収端は $180\text{nm}$ 以下であった。

そして、この発明のKAB結晶は、SBBOやKBBFの場合に比べて、その育成ははるかに容易で効率的に行われる。

なお、育成された K A B 結晶のヴィッカース硬度は約 300 で、また、常温での浸漬による耐水性試験の結果からは、K A B 結晶は 10 日以上経過後も溶解しないことが確認された。

#### 産業上の利用可能性

この出願の発明によって、育成が容易な、実用性の高い真空紫外光発生用の非線形光学結晶として  $K_2 A l_2 B_2 O_7$  (K A B) 結晶と、これを用いた波長変換方法、そのための素子並びに波長変換装置が提供される。

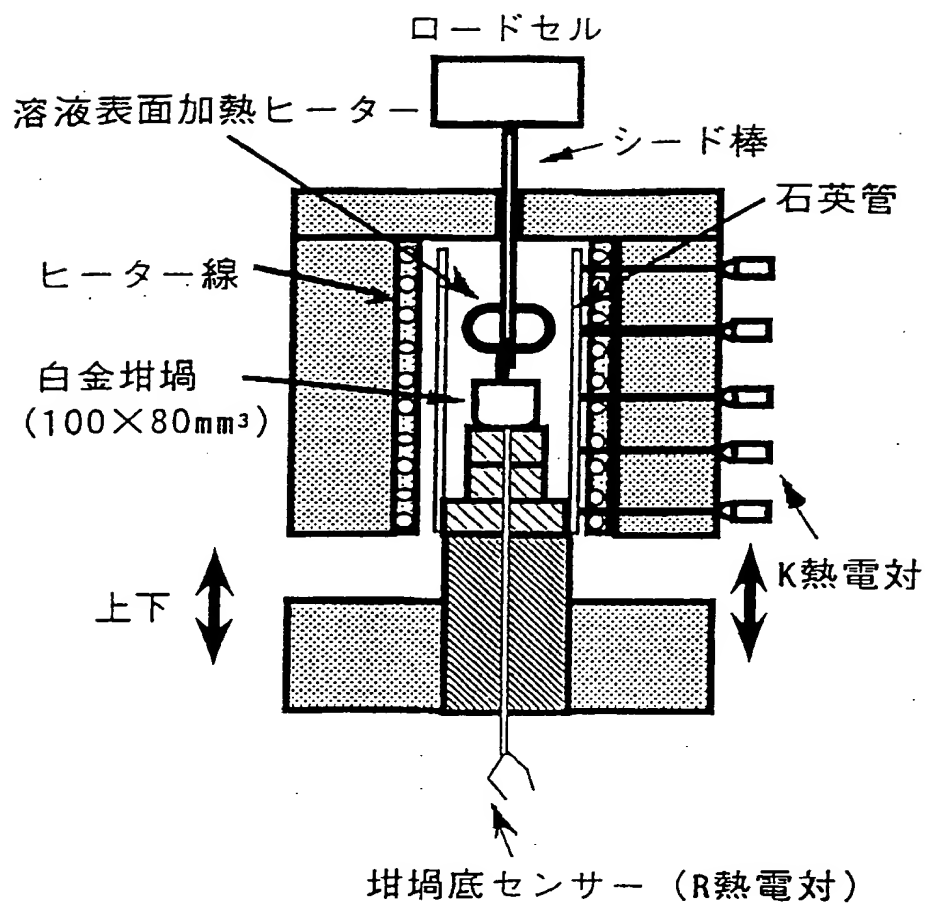


## 請 求 の 範 囲

1. 式： $K_2 A l_2 B_2 O_7$  で表わされる非線形光学結晶。
2. フラックスを用いて液相成長させた請求項1の非線形光学結晶。
3. 酸化鉛、弗化ナトリウム、弗化セシウム、弗化鉛及び塩化カリウムのうちの少なくとも1種をフラックスとした請求項2の非線形光学結晶。
4. 請求項1ないし3のいずれかの非線形光学結晶を用いて波長変換を行うことを特徴とする波長変換方法。
5. 請求項1ないし3のいずれかの非線形光学結晶を用いて波長変換素子を構成したことを特徴とする波長変換素子。
6. 請求項5の波長変換素子が構成に組込まれていることを特徴とする波長変換装置。

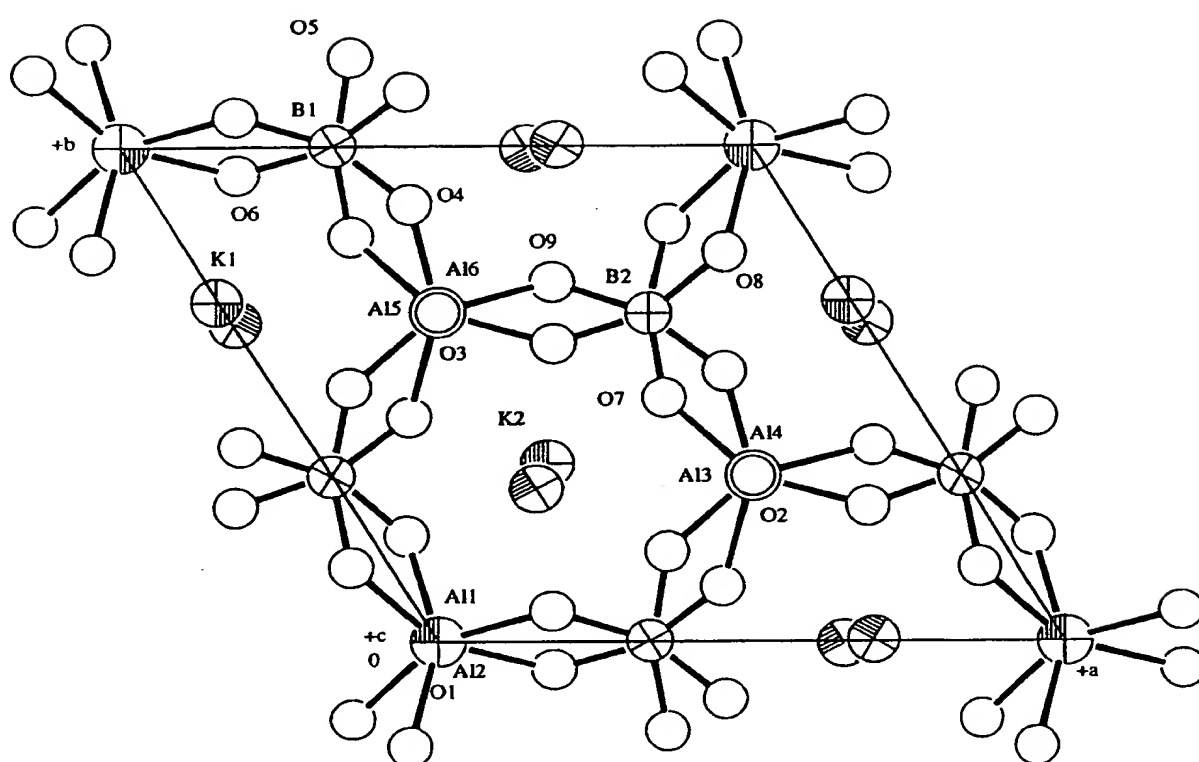
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

図 1



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

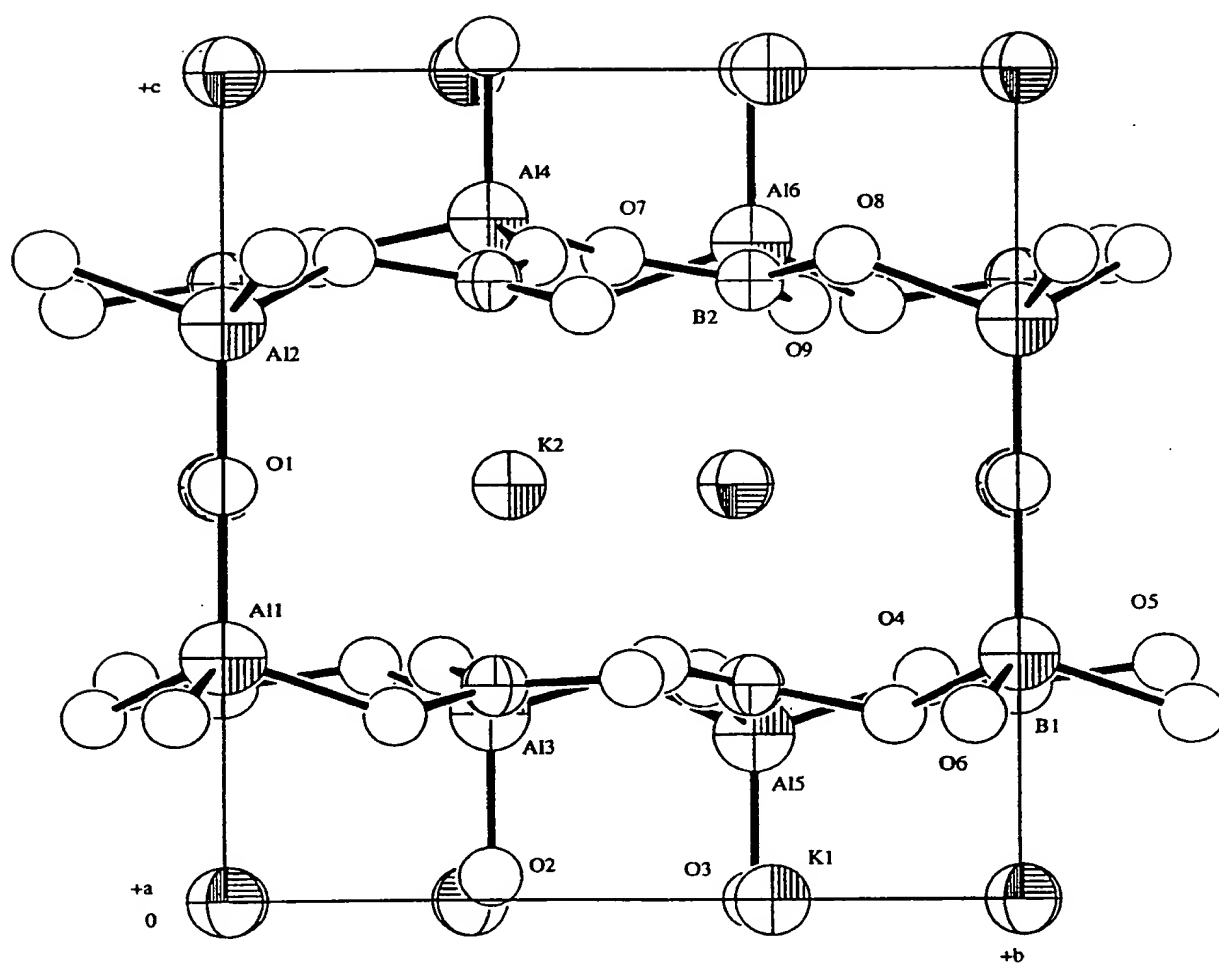
図 2



2/3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

図 3



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**